


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C09K 19/34, 19/30		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/12073
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Oktober 1990 (18.10.90)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/00513 (22) Internationales Anmeldedatum: 31. März 1990 (31.03.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 11 621.2 8. April 1989 (08.04.89) DE P 39 30 119.2 9. September 1989 (09.09.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : REIFFENRATH, Volker [DE/DE]; Jahnstr. 18, D-6101 Rossdorf (DE). POETSCH, Eike [DE/DE]; Am Buchwald 4, D-6109 Mühlthal 6 (DE). KURMEIER, Hans-Adolf [DE/DE]; Hinter der Schule 3 a, D-6104 Seeheim-Jugenheim (DE). WEBER, Georg [DE/DE]; Wilhelm-Leuschner-Str. 38, D-6106 Erzhausen (DE). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). KOMPETER, Hans-Michael [DE/DE]; Mainzer Str. 14, D-6108 Weiterstadt (DE). PLACH, Herbert [DE/DE]; Wingertsbergstr. 5, D-6100 Darmstadt (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: TRIFLUOROMETHYLCYCLOHEXANE DERIVATIVES			
(54) Bezeichnung: TRIFLUORMETHYLCYCLOHEXAN-DERIVATE			
$R-(A^1-Z^1)_o-A^2-Z^2-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{A}-\text{CF}_3 \quad (I)$ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{A} \quad (a)$			
(57) Abstract			
The invention concerns trifluoromethylcyclohexane derivatives of the formula (I) in which R, A ¹ , A ² , (a), Z ¹ , Z ² and o are as defined in claim 1. These compounds can be used as components of liquid-crystal media for electro-optical display elements, in particular matrix liquid-crystal displays.			
(57) Zusammenfassung			
Trifluormethylcyclohexan-Derivate der Formel (I), wobei R, A ¹ , A ² , (a), Z ¹ , Z ² und o in die Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, können als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigeelemente, insbesondere für Matrix-Flüssigkristallanzeigen, verwendet werden.			

+ Siehe Rückseite

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

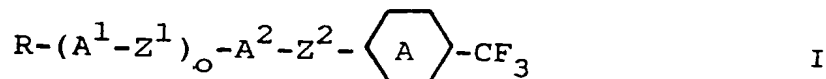
Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

- 1 -

Trifluormethylcyclohexan-Derivate

Die Erfindung betrifft Trifluormethylcyclohexan-Derivate der Formel I



5 wobei

R ein unsubstituierter oder mit CN oder mit mindestens einem Halogen substituierter Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 18 C-Atomen, worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch einen Rest ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und -C≡C- ersetzt sein können,

10

A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander

- a) einen 1,4-Phenylene- rest, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- 15 b) einen 1,4-Cyclohexylene- rest, worin eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können,
- c) einen 1,4-Cyclohexylene-, einen Piperidin-1,4-diyl-, einen 1,4-Bicyclo[2,2,2]-octylene- oder einen Naphthalin-2,6-diylrest
- 20

-CH₂CH₂-, -CH(CN)-CH₂-, -CH₂-CH(CN)-, -CH=CH-,
-OCH₂-, -CH₂O-, -CH=N-, -N=CH-, -NO=N-, -N=NO-,
-N=N- oder eine Einfachbindung, und

o 0, 1 oder 2 bedeuten.


- 10 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.
- 15 Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle einschließlich deren hochverdrehten Varianten, wie z.B. STN oder SBE, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen, insbesondere für Matrix-Flüssigkristallanzeigen (MFK-Anzeigen).
- 20

- Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind und insbesondere eine vergleichsweise geringe Viskosität besitzen sowie eine mittlere positive dielektrische Anisotropie.
- 25

- 3 -

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über vergleichsweise niedere Viskositäten. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile
5 flüssigkristalline Phasen mit breitem Mesophasenbereich vorteilhaften Werten für die optische und dielektrische Anisotropie erhalten, welche sich gleichzeitig durch sehr günstige Werte für den spezifischen Widerstand auszeichnen. Hierdurch lassen sich insbesondere bei Medien für
10 Matrix-Flüssigkristallanzeigen (MFK-Anzeigen) oder Super-twistdisplays deutliche Vorteile erzielen.

Ähnliche Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften sind bereits bekannt, z.B. aus EP-A-0 0193 191, JP 59 078 129 oder JP 58 198 427. Bei diesen ist die Trifluormethylgruppe
15 jedoch mit einem Phenylrest verknüpft daher besitzen sie im allgemeinen vergleichsweise unvorteilhafte Werte für die optische Anisotropie und sind für moderne Displayanwendungen den erfindungsgemäßen Verbindungen deutlich unterlegen.

Aus den JP 60-69 059 und JP 63 238 030 sind ähnliche Verbindungen bekannt, welche jedoch eine Gruppe -X, worin X CN, F oder Cl bedeutet, aufweisen.

Weiterhin sind Verbindungen bekannt, die eine Trifluormethylcyclohexylgruppe aufweisen, jedoch keinerlei mesogene Eigenschaften aufweisen. So werden z.B. in der
25 JP 63 51 354 mit einer Trifluormethylgruppe substituierte Cyclohexancarbonsäuren sowie deren Darstellung beschrieben.

K.W. Baldrin, M.J.T. Robinson [Tetrahedron 33, 1663-1668 (1977)] führten Untersuchungen an verschiedenen 1-Trifluormethyl-3-substituierten Cyclohexanen durch.

meinen Formel unter anderem 4,4'-disubstituierte Bicyclo-
hexylene als Mischungskomponenten von flüssigkristallinen
Medien genannt, wobei einer der Substituenten auch eine
5 Trifluormethylgruppe bedeuten kann.

Jedoch ist dort weder eine solche Verbindung noch deren
Herstellung explizit beschrieben, noch kann der Fachmann
die hervorragenden Eigenschaften dieser Verbindungen oder
eine Herstellungsvorschrift dort entnehmen.

- 10 Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I
wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkri-
stallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwen-
dungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssig-
kristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.
- 15 Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten
Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der
Substituenten können diese Verbindungen als Basismate-
rialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum
überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber
20 auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basis-
materialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt wer-
den, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische
Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen
und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Vis-
25 kosität und/oder dessen spezifischen Widerstand zu opti-
mieren.

- Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farb-
los und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für
die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Tempe-
30 raturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind
sie stabil.

- 5 -

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I, insbesondere die Verbindungen der Formel I,

5 worin die Reste A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander einen Cyclohexylenrest, worin eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können bedeuten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, insbesondere Matrix-Flüssigkristallanzeigen, die derartige Medien enthalten.

15 Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden X - CF_3 , Cyc einen 1,4-Cyclohexylen- oder einen 1,4-Cyclohexenylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dith einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bi einen Bicyclo(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder zweifach durch F oder CN substituiert sein können.

Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia bis Ic:

25	$R-A^2-Cyc-X$	Ia
	$A-A^2-Z^2-Cyc-X$	Ib

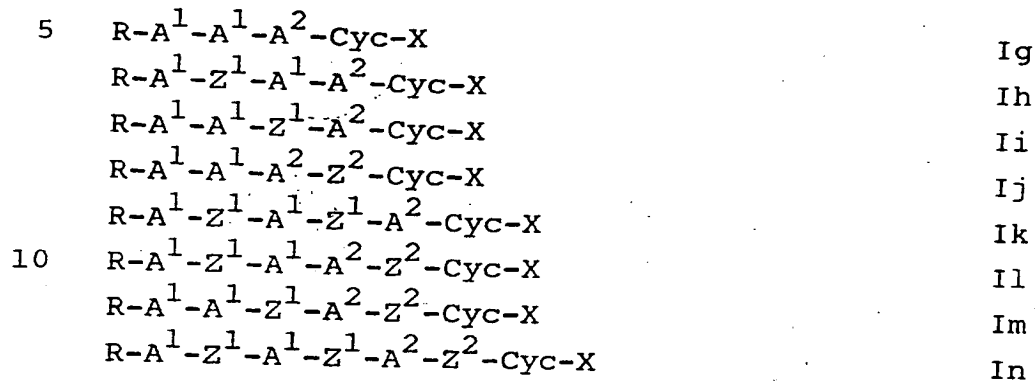
Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis If:

	$R-A^1-A^2-Cyc-X$	Ic
	$R-A^1-Z^1-A^2-Cyc-X$	Id

- 6 -

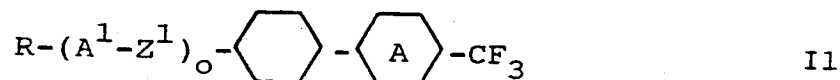


sowie Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln
Ig bis Ih:



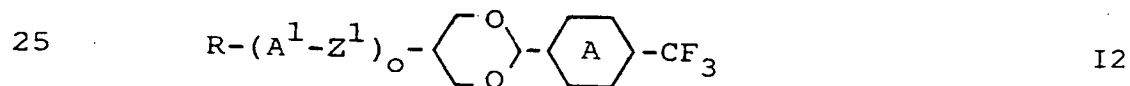
Darunter sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ig, Ih, Ii und Il bevorzugt.

- 15 Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die 4-Tri-
fluormethylbicyclohexyl-Derivate der Formel II,



- 20 worin R, A¹, Z¹, - A - und o die angegebene Bedeutung
besitzen, insbesondere diejenigen worin o 0 oder 1 be-
deutet.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind weiterhin
2-(4-Trifluoromethylcyclohexyl)-dioxanderivate der
Formel I2



worin R, A¹, Z¹, - A - und o die angegebene Bedeutung
besitzen,

- 7 -

insbesondere diejenigen der Formel I2, worin o O ist
und R eine Gruppe der Formel $(CH_2)_n-X$ bedeutet, wobei

n 1 bis 10, und

5 X F, Cl, $CH=CH_2$, $CH=CH-C_mH_{2m+1}$, $O-C_mH_{2m+1}$, $C\equiv CH$ oder
H

bedeuten, worin

m 1 bis 10 ist.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen
diejenigen der Teilformeln Iaa bis Iae:

10	R-Phe-Cyc-X	Iaa
	R-Cyc-Cyc-X	Iab
	R-Dio-Cyc-X	Iac
	R-Pyr-Cyc-X	Iad
	R-Pyd-Cyc-X	Iae

15 Darunter sind diejenigen der Formeln Iaa und Iab besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ib umfassen
diejenigen der Teilformeln Iba bis Ibl:

	R-Phe- CH_2CH_2 -Cyc-X	Iba
20	R-Cyc- CH_2CH_2 -Cyc-X	Ibb
	R-Cyc- CH_2O -Cyc-X	Ibc
	R-Phe- CH_2O -Cyc-X	Ibd
	R-Phe-CO-O-Cyc-X	Ibe
	R-Cyc-CO-O-Cyc-X	Ibf
25	R-Cyc- $C\equiv C$ -Cyc-X	Ibg
	R-Phe- $C\equiv C$ -Cyc-X	Ibh

R-Phe-OCH ₂ -Cyc-X	Ibi
R-Cyc-OCH ₂ -Cyc-X	Ibj
R-Cyc-O-CO-Cyc-X	Ibk
R-Phe-O-CO-Cyc-X	Ibl

- 5 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ic umfassen diejenigen der Teilformeln Ica bis Ich:

R-Cyc-Cyc-Cyc-X	Ica
R-Phe-Cyc-Cyc-X	Icb
R-Phe-Phe-Cyc-X	Icc
10 R-Cyc-Phe-Cyc-X	Icd
R-Pyd-Phe-Cyc-X	Ice
R-Pyd-Cyc-Cyc-X	Icf
R-Pyr-Cyc-Cyc-X	Icg
R-Pyr-Phe-Cyc-X	Ich

- 15 Darunter sind diejenigen der Formeln Ica, Icb und Icc besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Id umfassen diejenigen der Teilformeln Ida bis Idi:

R-Phe-Z ¹ -Phe-Cyc-X	Ida
20 R-Phe-Z ¹ -Cyc-Cyc-X	Idb
R-Cyc-Z ¹ -Cyc-Cyc-X	Idc
R-Pyr-Z ¹ -Cyc-Cyc-X	Idd
R-Pyd-Z ¹ -Cyc-Cyc-X	Ide
R-Pyd-Z ¹ -Phe-Cyc-X	Idf
25 R-Pyr-Z ¹ -Phe-Cyc-X	Idg
R-Cyc-Z ¹ -Dio-Cyc-X	Idh
R-Phe-Z ¹ -Dio-Cyc-X	Idi

- 9 -

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ie umfassen diejenigen der Teilformeln Iea bis Iei:

	R-Phe-Phe-Z ² -Cyc-X	Iea
	R-Phe-Cyc-Z ² -Cyc-X	Ieb
5	R-Cyc-Cyc-Z ² -Cyc-X	Iec
	R-Cyc-Phe-Z ² -Cyc-X	Ied
	R-Pyr-Phe-Z ² -Cyc-X	Iee
	R-Pyd-Phe-Z ² -Cyc-X	Ief
	R-Phe-Pyr-Z ² -Cyc-X	Ieg
10	R-Phe-Pyd-Z ² -Cyc-X	Ieh
	R-Phe-Dio-Z ² -Cyc-X	Iei

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel If umfassen diejenigen der Teilformeln Ifa bis Ifg

	R-Phe-Z ¹ -Phe-Z ² -Cyc-X	Ifa
15	R-Phe-Z ¹ -Cyc-Z ² -Cyc-X	Ifb
	R-Cyc-Z ¹ -Cyc-Z ² -Cyc-X	Ifc
	R-Cyc-Z ¹ -Phe-Z ² -Cyc-X	Ifd
	R-Cyc-Z ¹ -Bi-Z ² -Cyc-X	Ife
	R-Cyc-Z ¹ -Dio-Z ² -Cyc-X	Iff
20	R-Dio-Z ¹ -Cyc-Z ² -Cyc-X	Ifg

In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet Cyc-X bevorzugt eine 4-Trifluormethylcyclohexylgruppe, insbesondere eine trans-4-Trifluormethylcyclohexylgruppe.

- 25 In den Verbindungen der Teilformeln Ib, Id, Ie, If sowie Ih bis In, die eine oder mehrere Brücken Z¹ und/oder Z² aufweisen, bedeuten diese Brückenglieder vorzugsweise -CO-O-, -O-CO-, -CH₂CH₂-, CH₂O-, -OCH₂- oder -C≡C-, insbesondere -CH₂CH₂-, -CO-O- oder -O-CO-.

R bedeutet vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy, F, Cl oder CN. A¹ und/oder A² bedeuten bevorzugt Phe, Cyc, Che, Pyr oder Dio. Bevorzugt enthalten die Verbindungen der Formel I nicht mehr als einen der Reste Bi, Pyd, Pyr, Dio oder Dit.

- 5 Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A¹, A², A³ und/oder A⁴ ein- oder zweifach durch F oder einfach durch CN substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet. Insbesondere sind dies 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen und 2,3-Difluor-1,4-phenylen sowie 2-Cyan-1,4-phenylen und 3-Cyan-1,4-phenylen.
- 10

Z¹ und Z² bedeuten bevorzugt eine Einfachbindung, -CO-O-, -O-CO- und -CH₂CH₂-, in zweiter Linie bevorzugt -CH₂O- und -OCH₂-.

- Falls R Halogen bedeutet, so bedeutet er vorzugsweise F, Cl, Br, ferner auch I.
- 15

- Falls R einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.
- 20

- Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxa-octyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxa-decyl.
- 25
- 30

- 11 -

- Falls R einen Alkenylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2-
5 oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.
- 10 Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhalteten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.
15 Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxy-
20 butyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.
25
- Falls R einen Alkenylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO-ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist
30 er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyl-

oxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Meth-
acryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyl-
oxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypentyl,
6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Meth-
5 acryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisations-
reaktionen geeignete Flügelgruppen R verfügen, eignen sich
zur Darstellung flüssigkristalliner Polymerer.

Verbindungen der Formeln I mit verzweigten Flügelgruppen
10 R können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit
in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von
Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotier-
stoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbin-
dungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferro-
15 elektrische Materialien.

Verbindungen der Formel I mit S_A -Phasen eignen sich bei-
spielsweise für thermisch adressierte Displays.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht
mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte
20 Reste R sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Iso-
butyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-
Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl,
2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbut-
oxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy,
25 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-
methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl,
2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctaroyloxy,
5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methyl-
valeryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-
30 Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-
Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-
3-oxahexyl.

- 13 -

Falls R einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet

5 demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-

10 methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl,

15 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

Verbindungen der Formel I, die über für Polykondensationen geeignete Flügelgruppen R verfügen, eignen sich zur

20 Darstellung flüssigkristalliner Polykondensate.

Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens

25 einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend

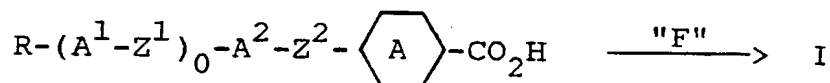
30 genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

Die 1,4-Cyclohexenylen-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:

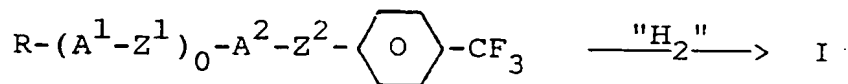


Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart Bd IX, S. 867 ff.) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die erfindungsgemäßen Trifluormethylcyclohexylverbindungen der Formel I können z.B. hergestellt werden, indem man die der Formel I entsprechenden Cyclohexancarbonsäuren mit Dialkylaminoschwefeltrifluoriden, beispielsweise DAST (Diethylaminoschwefeltrifluorid) [W.J. Middleton J.Org. Chem. 40, 574, (1975)] oder Schwefeltetrafluorid [A. Haus, M. Spitzer, M. Lieb, Chem. Ber. 121 (1988), 1329] umsetzt, gemäß dem Schema

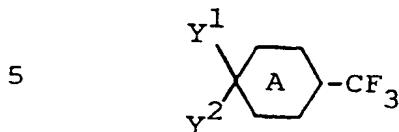


Weiterhin ist es möglich, die Verbindungen der Formel I aus den entsprechenden Trifluorphenylverbindungen durch katalytische Hydrierung herzustellen [z.B. analog K.W. Baldrin, M.J.T. Robinson, Tetrahedron 33, 1663-1668 (1977)]



- 15 -

Darüberhinaus können die Verbindungen der Formel I durch Umsetzung der entsprechenden 4-substituierten -1-Trifluor-methylcyclohexane der Formel II



worin

Y^1 $-(CH_2)_n-Y^3$, $-CHO$ oder CN ,

Y^2 H ,

10 oder

Y^1 und Y^2 zusammengekommen = O

Y^3 OH , Halogen oder $O-SO_2-C_7H_7$, und

n 0 , 1 oder 2 bedeutet,

15 mit dem entsprechend substituierten Verbindungen der Formel III $R-(A^1-Z^1)_0-A^2-Z^3$ III, hergestellt werden.

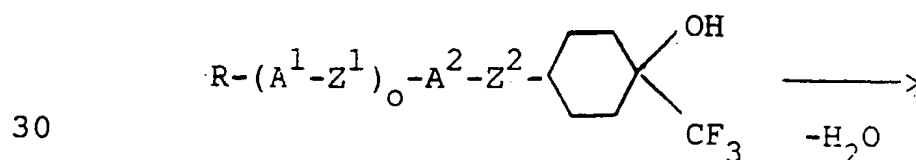
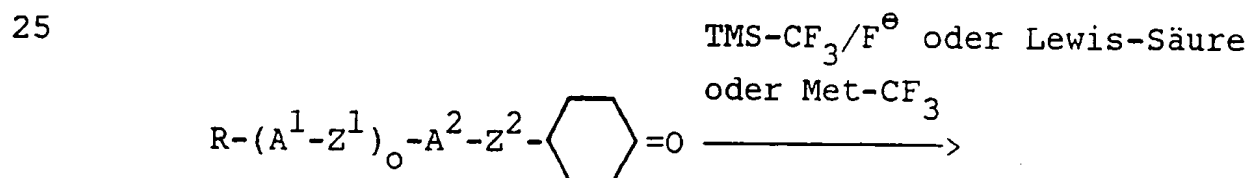
Die neuen Verbindungen der Formel II sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

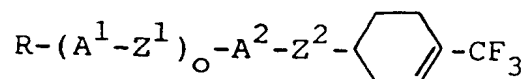
20 Die Verbindungen der Formel I, worin Z^2 CH_2O oder OCH_2 bedeutet, erhält man z.B. durch Veretherung der Verbindungen der Formel II, worin Y^1 $(CH_2)_n-Y^3$ bedeutet, mit den Verbindungen der Formel III, worin Z^3 CH_2OH bzw. OH bedeutet.

5 können z.B. durch Umsetzung der Verbindungen der Formel III, worin Z^3 CH_2 Met und Met Li, Na, K, $\text{P}^{\oplus} (\text{C}_6\text{H}_5)_3$ oder $\text{P} (0) (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bedeutet mit den Verbindungen der Formel II, worin Y^1 CN bzw. CHO bedeutet, und durch anschließende Reduktion des so erhaltenen Ketons bzw. Ethylenderivats, hergestellt werden.

10 Die Verbindungen der Formel I, worin Z^2 eine Einfachbindung bedeutet, können z.B. durch Umsetzung der Verbindungen der Formel III, worin Z^3 Met bedeutet, mit dem Verbindungen der Formel II, worin Y^1 und Y^2 zusammengekommen = O bedeuten, anschließende Dehydratisierung und gegebenenfalls katalytische Hydrierung des so erhaltenen Cyclohexen-Derivats erhalten werden.

15 Weiterhin können die Verbindungen der Formel I, in dem man die der Formel I entsprechenden Cyclohexanone mit Trifluormethyl-Met, worin Met Li, Na, K, MgBr oder MgCl bedeutet bzw. mit Trimethyl-(trifluormethyl)-silan in Gegenwart einer Lewis-Säure, wie z.B. Titan-tetrachlorid
20 oder Zinkbromid, oder eines Fluorids, wie z.B. Tetra-butylammoniumfluorid oder Cäsiumfluorid, z.B. nach C.F. Olah et al. J.Am.Chem.Soc. 111, 393-395 (1989) umgesetzt und das entsprechende Trifluormethylhydrin in Gegenwart eines Dehydratisierungsreagenzes dehydratisiert.

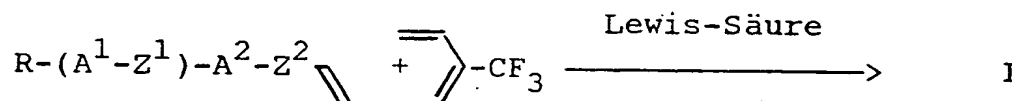




Geeignete Dehydratisierungsmittel sind z.B. P_2O_5 , $POCl_3$, PCl_3 , PCl_5 , $COCl_2$ und DAST.

Darüber hinaus lassen sich die Verbindungen der Formel I, worin $-\text{A}-\text{C}_6\text{H}_5-$ bedeutet, eine durch Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder Kondensation von 2-Trifluormethylbutadien an die entsprechenden Vinyl-Verbindungen (z.B. nach T. Kojima, T. Inuhai, J.Org.Chem. 35 (5), 1342-1348 (1970)) gemäß Schema II herstellen.

Schema II



Vorzugsweise werden nach diesem Verfahren die Verbindungen der Formel I, worin Z^2-O-CO bedeutet, insbesondere auch die Zwischenprodukte der Formel IIa,



worin

Y^1 CHO, CN oder $COOR^\circ$, und

R° H oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen

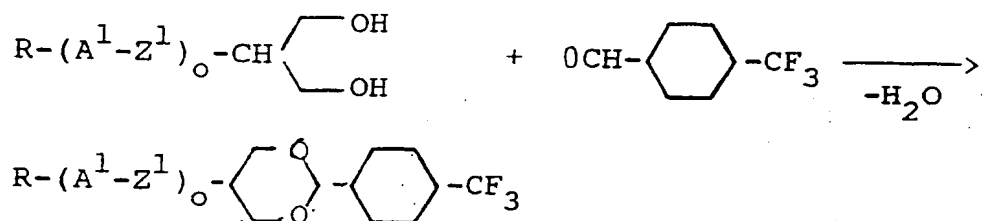
bedeuten,

hergestellt.

2-Trifluorbutadien ist erhältlich aus 1,1,1-Trifluoracetone nach T. Inuhai, M. Kasai, J.Org.Chem. 30 3567 (1965).

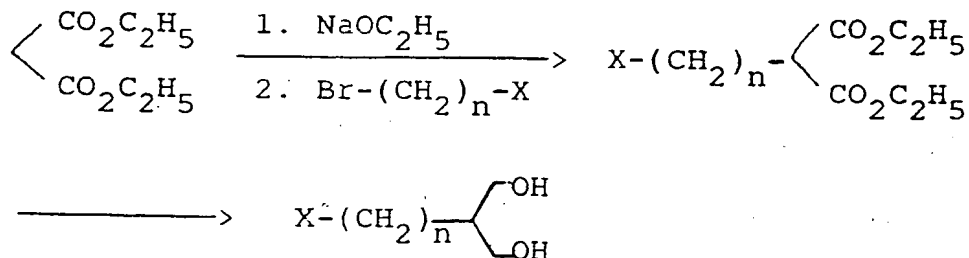
Die 2-(4-Trifluormethylcyclohexyl)dioxane der Formel I2 werden gemäß Schema III durch Kondensation von entsprechend substituierten Propandiolen mit 4-Formyl-trifluormethylcyclohexan hergestellt.

Schema III



Die entsprechend substituierten Propandiole werden gemäß Schema IV durch Alkylierung von Malonestern bzw. in Analogie zu dem in DE-32 27 916 beschriebenen Verfahren hergestellt:

Schema IV:



Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

- 19 -

So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z.B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring, Cyclohexanonring oder einen Phenylring und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CO}-$ Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z.B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z.B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z.B. PtO_2 , PdO), auf einem Träger (z.B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa

10 Kochen oder Nach in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brücken enthalten, reduziert werden.

10 Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH_4 reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°. Doppelbindungen können mit NaBH_4 oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

20 Verbindungen der Formel I, die ansonsten der Formel I entsprechen, aber an Stelle von 1,4-Phenylenresten 1,4-Cyclohexenylreste besitzen, können zum Beispiel mit DDQ (Dichlordicyanobenzochinon) in einem geeigneten Lösungsmittel oxidiert werden.

25 Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

30 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem

die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1 - 4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

- 5 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

- 10 Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie z.B. Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie z. B. Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie z. B. DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan oder 15 Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie z. B. Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

- Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können entsprechende Säureamide, z.B. solche, in denen an Stelle 20 des Restes CN eine CONH_2 -Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z.B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische Säurechloride wie SOCl_2 , 25 PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , SO_2Cl_2 , COCl_2 , ferner P_2O_5 , P_2S_5 , AlCl_3 (z.B. als Doppelverbindung mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 150° arbeiten; als Lösungsmittel kommen z.B. Basen wie Pyridin oder 30 Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Tetramethylensulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 150°, vorzugsweise bei 120°. Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können auch entsprechende Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Formel I mit einem Cyanid umgesetzt werden, vorzugsweise mit einem Metallcyanid wie z. B. NaCN, KCN oder Cu₂(CN)₂, z. B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20° und 200°.

Verbindungen der Formel I, worin A¹ durch mindestens ein F-Atom und/oder eine CN-Gruppe substituiert ist, können auch aus den entsprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluoratom oder gegen eine CN-Gruppe, z.B. nach den Methoden von Schiemann oder Sandmeyer, erhalten werden.

Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I werden zwecksmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie z.B. Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z.B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20° und etwa 150°, vorzugsweise zwischen 80° und 120°. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der Organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion von Nitrilen oder entsprechenden Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle,

- Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäure-phenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexene, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.
- Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

	$R'-L-E-R''$	1
	$R'-L-COO-E-R''$	2
25	$R'-L-OOC-E-R''$	3
	$R'-L-CH_2CH_2-E-R''$	4
	$R'-L-C\equiv C-E-R''$	5

- In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebil-

deten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G
5 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder
10 mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L
15 und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die
20 Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R" bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit
25 bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl oder Alkenyl ist. In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bedeutet R" -CN, -CF₃, F, Cl oder -NCS; R hat dabei die bei
30 den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten in den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 sind ge-

bräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

- 5 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise neben Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1a, 2a, 3a, 4a und 5a (Gruppe 1) auch Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1b, 2b, 3b, 4b und 5b (Gruppe 2), deren Anteile vorzugsweise wie folgt sind:
- 10 Gruppe 1: 20 bis 90 %, insbesondere 30 bis 90 %,
Gruppe 2: 10 bis 80 %, insbesondere 10 bis 50 %, .

wobei die Summe der Anteile der erfindungsgemäßen Verbindungen und der Verbindungen aus den Gruppen 1 und 2 bis zu 100 % ergeben.

- 15 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40 %, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30 % an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40 %, insbesondere 45 bis 90 % an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien ent-
- 20 halten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der
- 25
- 30 Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz,

Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Medien zur Verwendung in MFK-Anzeigen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. mp. = Schmelzpunkt, cp. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

Es bedeuten ferner:

K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

DAST	Diethylaminoschwefeltrifluorid
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
25 DDQ	Dichlordicyanobenzochinon
DIBALH	Diisobutylaluminiumhydrid
DMSO	Dimethylsulfoxid
KOT	Kalium-tertiär-butanolat
THF	Tetrahydrofuran
30 pTSOH	p-Toluolsulfonsäure

Ein Gemisch aus 0,47 mol 4-Trifluormethylbenzoesäure-
ethylester (hergestellt aus 4-Trifluormethylbenzoyl-
5 chlorid, Ethanol und Pyridin), 1000 ml Ethanol und 20 g
Rhodium/Aktivkohle (5 %) wird unter einem Druck von 5 bar,
bei einer Temperatur von 60 °C 5 Stunden hydriert. Der
nach Abfiltrieren des Katalysators und Entfernen des
Lösungsmittels erhaltene 4-Trifluormethylcyclohexancar-
10 bonsäureethylesters (cis/trans = 87 %/13 %) wird ohne
vorherige Reinigung in 300 ml Wasser suspendiert mit 70 g
30%iger Natronlauge versetzt, kurz zum Sieden erhitzt
und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ansäuern mit
Salzsäure erhält man die Carbonsäure als cis/trans-
15 Gemisch.

Ein Gemisch aus 0,38 mol dieser Säure und 150 ml Thionyl-
chlorid wird 48 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillation
des überschüssigen Thionylchlorids werden 500 ml Wasser
und 100 ml einer 30%igen Natronlauge hinzugefügt und das
20 Reaktionsgemisch 2 h bei 60 °C gerührt. Nach Ansäuern und
Umkristallisation aus Petrolether erhält man die reine
trans-Carbonsäure mit einem Schmelzpunkt von 155 °C.

Beispiel 2

trans-4-Trifluormethylcyclohexanol

25 Ein Gemisch aus 0,3 mol 4-Trifluormethylphenol, 1000 ml
Ethanol und 20 g Rhodium/Aktivkohle (5 %) wird bei einem
Druck von 5 bar und einer Temperatur von 60 °C 2 Stunden
hydriert. Nach Abfiltrieren der festen Bestandteile und
Abdestillation des Lösungsmittels erhält man das Cyclo-

hexanol als cis/trans-Gemisch (30 %/70 %). Aus diesem wird die reine trans-Verbindung durch Erhitzen mit Aluminiumtriisopropylat in Toluol in Gegenwart von 3,3-Dimethyl-2-butanon und anschließendes Umkristallisieren, erhalten.

Beispiel 3

trans-4-Trifluormethyl-1-formylcyclohexan

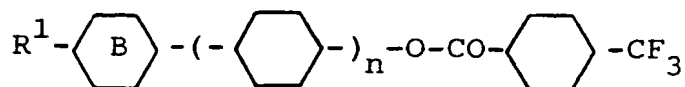
Zu 100 ml einer Lösung von Isobutylmagnesiumbromid in Ether (1 mol/l) und 0,3 mmol Dichlorbis[π -cyclopentadienyl]-titan wird bei 0 °C 0,05 mol von trans-4-Trifluormethylcyclohexancarbonsäure (hergestellt nach Beispiel 1) getropft und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 30 ml einer 4 normalen Salzsäure und üblicher Aufarbeitung erhält man das Produkt als farbloses Öl.

Beispiel 4





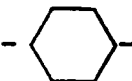


trans-4-Trifluormethylcyclohexancarbonsäure-(trans,trans-4'-propylbicyclohexyl)-ester.

Ein Gemisch aus 0,005 mol trans-4-Trifluormethylcyclohexancarbonsäure, 0,005 mol trans,trans-4-Propylbicyclohexyl-4'-ol, 100 ml Dichlormethan, 0,005 mol 4-N,N-Dimethylaminopyridin und 0,007 mol DCC wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltration der festen Bestandteile und üblicher Aufarbeitung erhält man das Produkt als farblosen Feststoff, K 89 S_B 165 I, Δn 0,065, $\Delta \varepsilon$ + 10,1.

Analog werden hergestellt



B

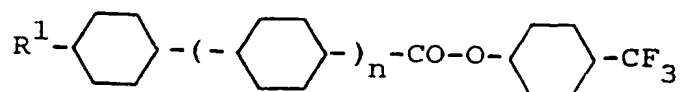
	R^1	n	
			
5	C_5H_{11}	1	
	C_7H_{15}	1	
	C_3H_7 K 45 I $\Delta\epsilon + 9,4$ $\Delta n 0,012$	0	
	C_5H_{11}	0	
10	C_7H_{15}	0	
	C_5H_{11}	0	 K 48 I

Beispiel 5

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-(trans-4-trifluor-methylcyclohexyl)ester

- 15 0,005 mol trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure werden mit 0,005 mol trans-4-Trifluormethylcyclohexanol (hergestellt nach Beispiel 2) analog Beispiel 4 verestert. Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff.

Analog werden hergestellt:



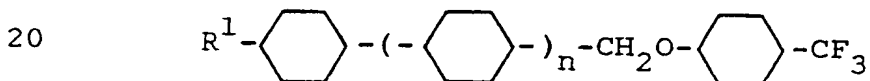
	R^1	n
	C_3H_7	0
5	C_7H_{15}	0
	C_3H_7	1
	C_5H_{11}	1
	C_7H_{15}	1

Beispiel 6

- 10 trans-4-Heptylcyclohexylmethyl-(trans-4-trifluormethylcyclohexyl)-ether

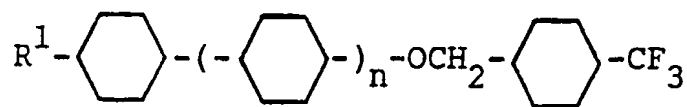
Zu einem Gemisch aus 0,1 mol Natrium-(trans-4-trifluormethylcyclohexanolat) (hergestellt aus 0,1 mol trans-4-Trifluormethylcyclohexanol und 0,1 mol Natriumhydrid)
 15 und 200 ml THF gibt man bei 0 °C ein Gemisch aus 0,11 mol trans-4-Heptylcyclohexylmethylbromid und 80 ml THF. Nach 3stündigem Rühren bei 60 °C und nach üblicher Aufarbeitung erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

Analog werden hergestellt:



	R^1	n
	C_3H_7	0
	C_5H_{11}	0
	C_3H_7	1
25	C_5H_{11}	1
	C_7H_{15}	1

- Bromierung mit Phosphortribromid) und trans-4-Alkyl-
 5 Cyclohexanolen erhält man analog:



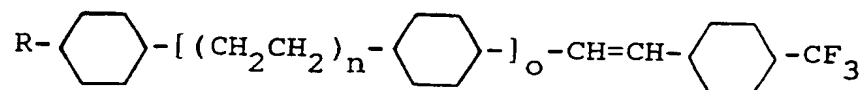
R^1	n
C_3H_7	0
C_5H_{11}	0
10 C_7H_{15}	0
C_3H_7	1
C_5H_{11}	1
C_7H_{15}	1

Beispiel 7

- 15 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(trans-4-trifluormethyl-
 cyclohexyl)-ethen

- Zu einem Gemisch aus 0,2 mol Natriumhydrid und 100 ml
 DMSO gibt bei 0 °C ein Gemisch aus 0,2 mol (trans-4-
 Propylcyclohexylmethyl)-triphenylphosphoniumbromid (her-
 20 gestellt aus trans-4-Propylcyclohexylmethylbromid und
 Triphenylphosphin) und 150 ml DMSO. Nach 10minütigem
 Rühren bei Raumtemperatur wird ein Gemisch aus 0,2 mol
 trans-4-Trifluormethyl-1-formylcyclohexan (hergestellt
 nach Beispiel 3) und 50 ml DMSO hinzugetropft. Nach
 25 1stündigem Erwärmen auf 65 °C wird wie üblich aufge-
 arbeitet. Man erhält das Produkt als farblosen Farbstoff.

Analog werden hergestellt:



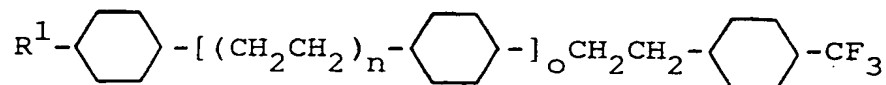
	R	O	n
	C ₂ H ₅	0	0
5	C ₅ H ₁₁	0	0
	C ₇ H ₁₅	0	0
	C ₃ H ₇	1	0
	C ₅ H ₁₁	1	0
	C ₇ H ₁₅	1	0
10	C ₃ H ₇	1	1
	C ₅ H ₁₁	1	1
	C ₇ H ₁₅	1	1

Beispiel 8

15 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(trans-4-trifluormethylcyclohexyl)-ethan

Ein Gemisch aus 0,1 mol 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(trans-4-trifluormethylcyclohexyl)-ethen, 200 ml Methanol und 5 g Palladium/Aktivkohle (15 %) wird unter einem Druck von 2 bar bei einer Temperatur von 50 °C 2 Stunden
20 hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

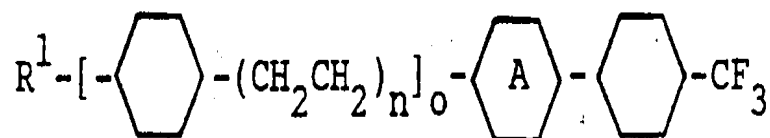
Analog werden hergestellt:


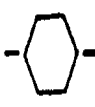
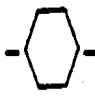
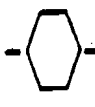
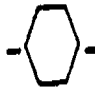
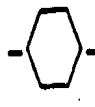
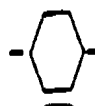
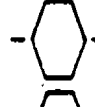
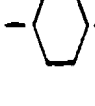









	R ¹	O	n
25	C ₅ H ₁₁	0	0 K 48 I, Δε +6,3, Δn 0,025
	C ₇ H ₁₅	0	0

10 Ein Gemisch aus 0,55 mol trans,trans-4 -Pentylbicyclo-
 hexyl-4-carbonsäure und 0,9 mol Schwefeltetrafluorid
 werden in Autoklaven 10 Tage auf 70 °C erwärmt. Das Pro-
 dukt wird in Pentan aufgenommen, mit Wasser gewaschen,
 getrocknet und eingedampft. Nach Destillation und Kri-
 15 stallisation erhält man das Produkt K 43 I.

Analog werden hergestellt



	R^1	n	o	
	C_5H_{11}	0	0	
20	C_7H_{15}	0	0	
	C_3H_7	0	1	
	C_5H_{11}	0	1	
	C_7H_{15}	0	1	
	C_3H_7	1	1	
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-$	0	0	
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$	0	0	
	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	0	0	

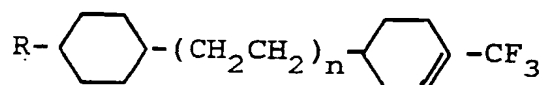
	C_5H_{11}	1	1	
	C_7H_{15}	1	1	
	C_3H_7	0	0	
	C_5H_{11}	0	0	
5	C_7H_{15}	0	0	
	C_2H_5O	0	0	

Beispiel 10

4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-trifluormethylcyclohex-1-en

Ein Gemisch aus 10 mmol 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon, 11 mmol Trimethyl-(trifluormethyl)-silan, 10 mmol Tetrabutylammoniumfluorid und 50 ml THF wird 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Rohprodukt gelöst, in 20 ml THF mit 10 mmol DAST versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Rohprodukt durch Chromatographie und Kristallisation gereinigt.

Analog werden hergestellt:



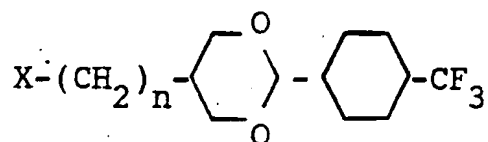
	R	n
20	C_5H_{11}	0
	C_7H_{15}	0
	C_3H_7	1
	C_5H_{11}	1
	C_7H_{15}	1

Ein Gemisch aus 0,02 mol trans-4-Trifluormethyl-1-formyl-
cyclohexan (hergestellt nach Beispiel 3), 0,02 mol

- 5 2-Propylpropandiol, 30 ml Toluol und 0,5 g pTsOH wird
4 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Man erhält das
reine Produkt nach üblicher Aufarbeitung und Kristalli-
sation.

Analog werden hergestellt:

10



	X	n	
	H	5	, K 41 S _p 42 I
15	H	7	
	H ₂ C=CH	1	
	CH ₃ -CH=CH	1	
	H ₂ C=CH	2	
	H ₂ C=CH	3	
20	H ₂ C=CH	4	
	H ₂ C=CH	5	
	H ₂ C=CH	6	
	H ₃ CO	1	
	H ₃ CO	2	
25	H ₃ CO	3	
	H ₃ CO	4	
	H ₃ CO	5	
	H ₃ CO	5	

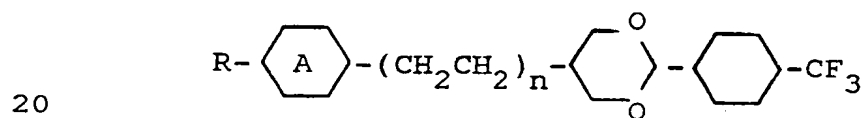
	X	n
	F	1
	F	2
	F	3
5	F	4
	F	5
	F	6

Beispiel 12





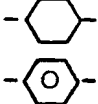
10 2-(trans-4-Trifluormethylcyclohexyl)-5-(trans-4-pentyl-
cyclohexyl)-1,3-dioxan

Ein Gemisch aus 0,02 mol trans-4-Trifluormethyl-1-formyl-
cyclohexan (hergestellt nach Beispiel 3), 0,02 mol
2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-propandiol (hergestellt nach
DE-32 27 916), 30 ml Toluol und 0,5 g pTSOH wird 6 Stun-
15 den am Wasserabscheider erhitzt. Man erhält das Produkt
nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation.

Analog werden hergestellt:



R	n	
		$-\text{A}-$
C_3H_7	0	$-\text{C}_6\text{H}_{11}-$
C_7H_{15}	0	$-\text{C}_6\text{H}_{11}-$
C_3H_7	0	$-\text{O}-$
25 C_5H_{11}	0	$-\text{O}-$
C_7H_{15}	0	$-\text{O}-$

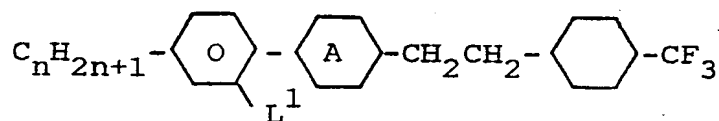
	R	n	
	C ₃ H ₇	1	
	C ₅ H ₁₁	1	
	C ₇ H ₁₅	1	
5	C ₅ H ₁₁	1	







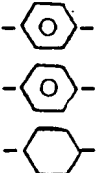
Beispiel 13







1-(4'-Pentyl-2'-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(trans-4-trifluoromethylcyclohexyl)-ethan

Aus 0,2 mol 4'-Pentyl-2'-fluorbiphenyl-4-yl-methylbromid
 10 und 0,2 mol trans-4-Trifluormethylformylcyclohexan (her-
 gestellt nach Beispiel 3) erhält man analog Beispiel 7
 1-(4'-Pentyl-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(trans-4-trifluor-
 methylcyclohexyl)-ethen. Dieses wird analog Beispiel 8
 in Methanol mit Palladium/Aktivkohle (15 %) hydriert.
 15 Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation erhält
 man das reine Produkt.

Analog werden hergestellt:



20	n	L ¹	
	3	F	
	7	F	
	3	H	
	5	H	
25	7	H	
	3	F	

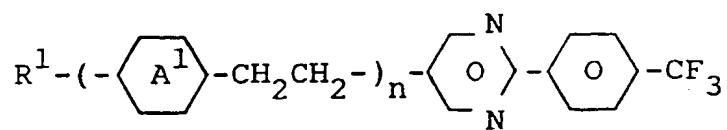
n	L ¹	
5	F	
7	F	
3	H	
5	5	
7	H	





Beispiel 14

trans-4-(2-Ethylpyrimidin-5-yl)-trifluormethylcyclohexan

Ein Gemisch aus 0,1 mol 2-(Diethoxymethyl)-butyraldehyd
 10 (erhältlich aus 2-Ethylmalonsäurediethylester), 0,1 mol
 trans-4-Trifluormethylcyclohexylcarbamidin-Hydrochlorid
 (erhältlich aus trans-4-Trifluormethyl-1-formylcyclohexan,
 vgl. Beispiel 3, durch Behandeln mit Hydroxylamin-O-sul-
 fonsäure in wässriger Lösung bei 65 °C und anschließende
 15 Umsetzung mit alkoholischer Salzsäure) und 100 ml Dimethyl-
 formamid wird 4 h auf 130 °C erhitzt und nach Zugabe von
 weiteren 100 ml Dimethylformamid nochmals 16 h auf 130 °C
 erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man das reine
 Produkt durch Umkristallisation.

20 Analog werden hergestellt:



R^1	n	A^1
C_3H_7	0	-
C_5H_{11}	0	-
5 C_7H_{15}	0	-
C_3H_7	1	
C_5H_{11}	1	
C_7H_{15}	1	
C_3H_7	1	

Mischungsbeispiel A

Es wird ein flüssigkristallines Medium, welches aus 90 Gew.% einer Basismischung (A) bestehend aus

- 5 24 Gew.% p-(trans-Propylcyclohexyl)-benzonitril
 36 Gew.% p-(trans-Pentylcyclohexyl)-benzonitril
 25 Gew.% p-(trans-Heptylcylcohexyl)-benzonitril
 15 Gew.% 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-cyan-
 biphenyl und
10 10 % trans-4-Trifluormethylcyclohexancarbonsäure-(trans,
 trans-4-propylbicyclohexyl)-ester

besteht, hergestellt.

Mischungsbeispiel B

Es wird ein flüssigkristallines Medium, welches aus 90 Gew.% der Basismischung (A) und

- 15 10 Gew.% 2-(trans,trans-4'-Propylbicyclohexyl-4-yl)-1-
 (trans-4-trifluormethylcyclohexyl)-ethan

besteht, hergestellt.

Mischungsbeispiel C

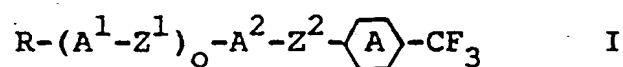
20 Es wird ein flüssigkristallines Medium, welches aus 90 Gew.% der Basismischung (A) und

- 10 Gew.% 2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-
 trifluormethylcyclohexyl)-ethan

besteht, hergestellt.

Patentansprüche

1. Trifluormethylcyclohexan-Derivate der Formel I



wobei

- 5 R ein unsubstituierter oder mit CN oder mit mindestens einem Halogen substituierter Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 18 C-Atomen, worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch einen Rest ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S-,
 10 -CO-, -O-CO-, -CO-O- und -C≡C- ersetzt sein können,

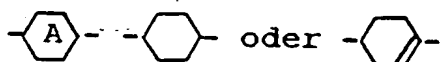
A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander

- 15 a) einen 1,4-Phenylenrest, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- b) einen 1,4-Cyclohexylenrest, worin eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können,

- c) einen 1,4-Cyclohexenyl-, einen Piperidin-1,4-diyl-, einen 1,4-Bicyclo[2,2,2]-octylen- oder einen Naphthalin-2,6-diylrest

5

wobei die Reste a) und b) ein oder mehrfach durch Halogenatome, Cyano- und/oder Methylgruppen substituiert sein können,



10

Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH₂CH₂-, -CH(CN)-CH₂-, -CH₂-CH(CN)-, -CH=CH-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CH=N-, -N=CH-, -NO=N-, -N=NO-, -N=N- oder eine Einfachbindung, und

o 0, 1 oder 2 bedeuten.

2. Trifluormethylcyclohexan-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

15

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander einen 1,4-Cyclohexylenrest, worin eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können.

20

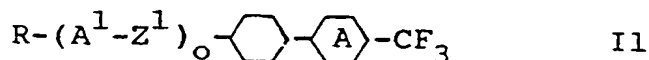
3. Trifluormethylcyclohexan-Derivate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

Z^2 -O-CO- oder -CH₂CH₂-

bedeutet.

4. Trifluormethylcyclohexan-Derivate nach Anspruch 1 oder 2 der Formel II,

25

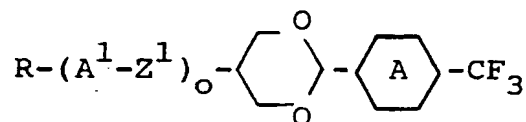


II

worin R , A^1 , $-A-$, Z^1 und o die angegebene Bedeutung besitzen.

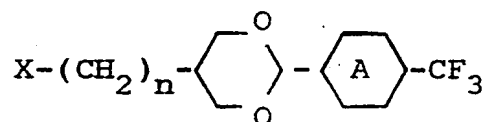
5. 2-(Trifluormethylcyclohexyl)-Dioxan-Derivate nach Anspruch 1 oder 2 der Formel I2,

5



worin R , A^1 , $-A-$, Z^1 und O die angegebene Bedeutung besitzen.

- 10 6. 2-(Trifluormethylcyclohexyl)-Dioxan-Derivate nach Anspruch 5 der Formel I2a



15

worin

X $F, Cl, CH=CH_2, CH=CH-C_mH_{2m+1}, O-C_mH_{2m+1},$
 $C\equiv CH$ oder H , und

m und n jeweils unabhängig voneinander 0 bis 10

bedeuten.

- 20 7. Trifluormethylcyclohexan-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die 1,4-Cyclohexylenreste in der trans-Konfiguration vorliegen.

8. Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigeelemente.

25

9. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Komponenten eine Verbindung der Formel I sind.
- 5 10. Elektrooptische Anzeige, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 9 enthält.
11. Matrix-Flüssigkristallanzeige nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 9 enthält.

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C 09 K 19/34, C 09 K 19/30		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 09 K 19/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	WO, A, 87/06602 (MERCK) 5 November 1987 see the whole document -----	1-11
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
11 June 1990 (11.06.90)		9 July 1990 (09.07.90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

EP 9000513
SA 35687

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

EPO FORM P0479

BNSDOCID: <WO__9012073A1_I_>

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 09 K 19/34, C 09 K 19/30		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 09 K 19/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO, A, 87/06602 (MERCK) 5. November 1987 siehe das ganze Dokument -----	1-11
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Juni 1990		- 9. 07 90
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		M. Peis M. PEIS

EP 9000513
SA 35687

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 29/06/90
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A- 8706602	05-11-87	DE-A- 3614778	05-11-87
		EP-A- 0264435	27-04-88
		JP-T- 63503226	24-11-88
		US-A- 4871469	03-10-89

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)